Lane Medical Library

Ueber die Einwirkung

des

Aethyl- und Diaethylamins auf Aceton.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

an der

vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

verfasst von

Oscar Eppinger

aus

Crone a/Brahe.

HALLE a/S.,

Plötz'sche Buchdruckerei (R. Nietschmann).

1879.

Seinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Ueber das Verhalten des Acetons zu Ammoniak sind zuerst von Städeler [1]) Untersuchungen angestellt worden. Städeler leitete trocknes Ammoniak in eine Mischung von Aceton und Aether und erhielt eine syrupförmige Verbindung, von ihm Aceton-Ammoniak genannt, die sich jedoch sehr bald unter Ammoniak-Entwickelung zersetzte. Die hierbei rückständige ölige Flüssigkeit war basisch reagirend und enthielt nach Städelers Angabe einen Körper von der Zusammensetzung $C_9 H_{18} N_2$, den er Acetonin nannte.

Aehnliche Versuche über diesen Gegenstand sind von Fittig [2]) angestellt worden, indem er reines Aceton mit trocknem Ammoniakgas sättigte und das Gemisch mehrere Tage bei 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzte. Er hat jedoch das von Städeler erhaltene Acetonin nicht gewinnen können.

Zu gleichen Resultaten mit Städeler ist dagegen Mulder [3]) gelangt, als er Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf Aceton einwirken liess und das hierbei nach seiner Meinung resultirende trisulfocarbonsaure Acetonin mit Salzsäure behandelte. Er erhielt hierdurch ein Salz, dessen Basis mit dem Städeler'schen Acetonin vollkommen gleiche Zusammensetzung hatte. Auch durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Aceton gelang ihm die Darstellung der Base in Form des oxalsauren Salzes vollkommen; allein die Quantität derselben war so gering, dass Mulder hierin den Grund dafür finden zu müssen glaubte, dass Fittig dieselbe nicht hat gewinnen können.

Spätere Untersuchungen hierüber finden sich von Vincent. [4]) Dieser machte bei Gelegenheit der Darstellung des

---

[1]) Annalen d. Chemie, Band 111 S. 305.

[2]) Annalen d. Chemie, Band 110 S. 29.

[3]) Annalen d. Chemie, Band 168 S. 228.

[4]) Journ. de pharm., tom. 17,[101] u. 18 S. 449.

Methylalkohols die Beobachtung, dass hierbei bedeutende Mengen Methylamin auftreten, die, wie er später nachwies, meist von Di- und Trimethylamin begleitet seien, und zwar sollte sich das Monamin in so reichlicher Menge bilden, dass Vincent eine neue Darstellungsmethode für dasselbe gefunden zu haben glaubte. Er beobachtete jedoch, dass diese Aminbasen nicht in dem rohen Destillationsproducte des Holzes enthalten seien, sondern sich vielmehr erst bei den Operationen zur Darstellung des Methylalkohols bildeten und erklärte diesen Umstand aus der Einwirkung des Ammoniaks auf das hierbei auftretende Aceton, wobei sich je ein Molekül in Methylamin und Aldehyd umsetzen sollten.

Diese seine Ansicht fand er durchaus bestätigt, als er Ammoniak und Aceton direct auf einander einwirken liess.

Angesichts dieser in so hohem Maasse von einander abweichenden und sich widersprechenden Resultate musste es von hohem Interesse sein, das gegenseitige Verhalten beider Körper nochmals einem gründlichen Studium zu unterwerfen, um Gewissheit über die hierbei auftretenden Reactionen zu gewinnen.

Dieser Aufgabe hat sich W. Heintz [1]) in eingehender Weise unterzogen und dieselbe definitiv gelöst.

Versuche, die zunächst angestellt wurden, um die Angaben von Vincent zu prüfen, haben dargethan, dass eine Einwirkung von Ammoniak und Aceton im Vincent'schen Sinne nicht stattfindet, dass also Methylamin und Aldehyd nicht gebildet werden. Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen wies jedoch W. Heintz unwiderleglich nach, dass allerdings schon bei einer Temperatur unter 100° und selbst bei Gegenwart von Wasser basische, stickstoffhaltige Substanzen entstehen und zwar nicht nur Eine, sondern eine ganze Reihe, von denen aber keine mit dem von Städeler und Mulder gefundenen Acetonin zu identificiren sind.

---

[1]) Annalen der Chemie, Band 174, S. 133.

Von diesen Körpern sind als die wichtigsten drei hervorzuheben, nämlich das Diacetonamin, Triacetonamin und das Dehydrotriacetonamin. Die Bildung dieser drei Basen kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$2\ C_3\ H_6\ O + NH_3 = C_6\ H_{13}\ NO + H_2\ O$$
$$3\ C_3\ H_6\ O + NH_3 = C_9\ H_{17}\ NO + 2H_2O$$
$$3\ C_3\ H_6\ O + NH_3 = C_9\ H_{15}\ N + 3H_2O.$$

Es vereinigen sich also je ein Molekül Ammoniak mit zwei oder drei Molekülen Aceton unter Abspaltung eines, zweier oder dreier Moleküle Wasser.

Die Gewinnung der einen oder andern Basis war hierbei abhängig von der Dauer der Einwirkung einer Temperatur von 80—100°. Bei kurzer Dauer bildete sich vorzugsweise das Diacetonamin, bei längerer Einwirkung dagegen überwiegend das Triacetonamin, so dass W. Heintz aus diesem Umstande den Schluss zog, dass die letztere Basis aus dem bereits gebildeten Diacetonamin durch Hinzutritt eines dritten Moleküls Aceton und gleichzeitigen Austritt eines Moleküls Wasser entstände.

Auch in Betreff des innern Baues dieser Basen hat jener Autor auf Grund gewichtiger Thatsachen sicheren Aufschluss gegeben und somit das Diacetonamin als eine Amid-, das Triacetonamin als eine Imid-Basis nachgewiesen, von denen Ersterem folgende Structurformel zukommt:

$$NH_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH_2 - CO - CH_3$$

Da die durch organische Radicale substituirten Ammoniake in den meisten Fällen dieselben Reactionen zeigen wie das Ammoniak selbst, so war nach den soeben erörterten Vorgängen die Bildung einer grossen Zahl analog zusammengesetzter Acetonbasen vorauszusehen, in welchen der an den Stickstoff gebundene Wasserstoff durch Radicale vertreten ist.

Es sind denn auch in der That von Götschmann [1]) mit Erfolg Versuche ausgeführt worden, salzartige Verbindungen eines Methyl- und Dimethyldiacetonamins darzustellen.

Um nun die Kenntniss der so interessanten Acetonbasen durch fernere Untersuchungen zu erweitern, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Heintz es unternommen, das Verhalten von Aethylamin und Diaethylamin zu Aceton einem näheren Studium zu unterwerfen.

Jenachdem ein Amid-Wasserstoffatom oder beide durch je ein Aethyl-Radical vertreten werden, wäre nach Analogie der Bildung der oben vielfach erwähnten Acetonbasen bei Anwendung von Aethylamin die Möglichkeit der Entstehung äthylirter Acetonbasen eine dreifache, deren Bildung und Zusammensetzung durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht werden kann:

$$2\ C_3\ H_6\ O + (C_2\ H_5)\ H_2\ N = C_8\ H_{17}\ NO + H_2\ O$$
$$3\ C_3\ H_6\ O + (C_2\ H_5)\ H_2\ N = C_{11}\ H_{21}\ NO + 2\ H_2\ O$$
$$3\ C_3\ H_6\ O + (C_2\ H_5)\ H_2\ N = C_{11}\ H_{19}\ N + 3\ H_2\ O$$

Der innere Bau der als ein Aethyldiacetonamin zu bezeichnenden Base wäre gemäss der für das Diacetonamin aufgestellten Structurformel folgender:

$$NH\ (C_2\ H_5) - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH_2 - CO - CH_3$$

Bei Anwendung von Diaethylamin ist unter der Voraussetzung der Amidnatur des Diacetonamins und der Imidnatur des Triacetonamins nur eine durch Substitution beider Amidwasserstoffatome durch beide Aethylradicale entstanden gedachte Verbindung möglich, so dass ein solcher Körper als ein Diaethyldiacetonamin zu bezeichnen wäre, dessen Bildung nach folgender Gleichung sich vollziehen müsste:

$$2\ C_3\ H_6\ O + (C_2\ H_5)_2\ HN = C_{10}\ H_{21}\ NO + H_2\ O.$$

---

[1]) Dissertation, Halle a. S., 1878.

I. Einwirkung von Aethylamin auf Aceton.

Als Ausgangssubstanz für die Darstellung von chemisch reinem Aethylamin wählte ich die salzsaure Verbindung jener Base, die ich mir käuflich verschafft hatte. [1])

Um aus dem Gemenge das Aethylamin von dem Di- und Triaethylamin zu trennen, bediente ich mich der Methode von A. W. Hofmann. Diese beruht bekanntlich darauf, dass der wasserfreie Oxalsäureäther des Aethylamins in das in Wasser sehr schwer lösliche, krystallinische Diaethyloxamid, das Diaethylamin dagegen in den flüssigen bei 250 — 254° siedenden Diaethyloxaminsäureäther verwandelt, wohingegen das Triaethylamin von Oxalsäureäther gar nicht angegriffen wird. Durch Zersetzung des Diaethyloxamids mittelst Kalilauge kann aus demselben Aethylamin leicht in chemischer Reinheit erhalten werden, und zwar vollzieht sich der hierbei stattfindende Process nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CO\ NH\ C_2\ H_5 \\ | \\ CO\ NH\ C_2\ H_5 \end{matrix} + 2\ KOH = 2\ NH_2\ (C_2\ H_5) + \begin{matrix} COOK \\ | \\ COOK \end{matrix}$$

Zur practischen Ausführung der Trennung jener Basen verfuhr ich folgendermassen: Das zuvor durch wiederholtes Ausziehen mit absolutem Alkohol von dem grössten Theil des Salmiaks befreite salzsaure Gemisch wurde in einem geräumigen Kolben mit einem Ueberschuss von Natronlauge vom spec. Gewicht 1,2 zur Austreibung sämmtlicher Basen im Wasserbade gekocht. Um die mit den Basen übergehenden Wasserdämpfe zurückzuhalten, war der Kolben zunächst mit einem Condensationsgefäss in Verbindung gesetzt, so dass sich die Wasserdämpfe zum grössten Theil daselbst nieder-

[1]) Dieselbe war von Kahlbaum, Berlin, bezogen, aber durch Salmiak und beträchtliche Mengen von Di- und, wie sich später ergab, auch von Triaethylamin verunreinigt, denn beim Versuch, eine Probe davon in Alkohol zu lösen, erhielt ich einen Rückstand, der sich beim Erhitzen auf dem Platinblech nicht schwärzte und mit Platinchlorid versetzt die für den Platinsalmiak characteristische regulär — octaëdrische Krystallform zeigte. Die alkoholische Lösung gab mit Platinchlorid einen Niederschlag, der, gereinigt und getrocknet, analysirt, folgendes Resultat lieferte: 0,2459 gr. gaben 0,0930 gr. Pt., entsprechend 37,82% Pt. Das Aethylaminplatinchlorid verlangt jedoch 39,29% Pt.

schlagen mussten. Zur vollständigen Entwässerung der basischen Dämpfe hatten dieselben noch, ehe sie in das Gefäss, welches den Oxalsäureäther enthielt, gelangten, ein horizontales Kalirohr zu durchstreichen. Um sowohl ein Aufsteigen des Oxalsäureäthers bei nachlassendem Druck, als auch eine Verstopfung der Leitungsröhre durch Krystallbildung zu verhüten, wurde dieselbe kurz unterhalb des Stopfens abgeschnitten. Da sich das Aufnahmegefäss während des Einleitens stark erwärmte, musste dasselbe mit einer Kühlvorrichtung versehen werden. Wegen der grossen Absorbtionsfähigkeit des Wassers für die Amine ging die Austreibung nur langsam von Statten und wurde deshalb gegen Ende der Operation zur Verjagung der letzten Mengen durch starkes Erhitzen auf dem Sandbade beschleunigt.

Die Einwirkung der Basen auf den Oxalsäureäther war eine energische. Beim Eintritt der ersten Tropfen in das Aufnahmegefäss schieden sich sogleich die weissen, glänzenden Nadeln des Diaethyloxamids aus, welche sich im weiteren Verlauf der Reaction zu einer festen Krystalldecke verfilzten. Unter derselben konnte man deutlich die durch Verunreinigung braun gefärbten Oeltropfen des Diaethyloxaminsäure-Aethers erkennen, während über der Krystalldecke überschüssiger Oxalsäureäther, Alkohol und unzersetztes Triaethylamin, falls solches in dem ursprünglichen Gemenge vorhanden war, sich befinden musste.

Nach beendigter Austreibung der Basen wurde die Krystalldecke durchstossen und das Ganze geschüttelt, um eine innige Berührung aller Theile herbeizuführen. Hierbei trat eine durch bedeutende Temperaturerhöhung sich zu erkennen gebende äusserst energische Reaction ein, so dass das Gefäss stark gekühlt werden musste. Um die Einwirkung des Oxalsäureäthers auf die Basen zu vollenden, wurde der Inhalt des Aufnahmegefässes schliesslich noch eine Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht.

Bei der Destillation der so erhaltenen Reactionsproducte im Wasserbade am Liebig'schen Kühler erhielt ich als Destillat neben Alkohol einen deutlich ammoniakalisch riechenden

Körper, der durch Ueberführung in das Platinsalz und Bestimmung des Platingehalts als Triaethylamin sich erwies. Nach beendigter Destillation wurde der Rückstand im Destillationsgefäss mit Wasser angerührt und längere Zeit im Wasserbade gekocht. Das Diaethyloxamid ging hierbei allmählig in Lösung über, während ölige Tropfen von Diaethyloxaminsäure-Aether und überschüssigem Oxalsäure-Aether die ganze Flüssigkeit nach allen Richtungen durchkreisten. Beim allmähligen Erkalten der ziemlich klaren Flüssigkeit senkten sich zwar die Oeltropfen vermöge ihres höheren spec. Gewichts zumeist zu Einem Tropfen vereinigt zu Boden, so dass sie sich in Folge dieses Verhaltens zum grössten Theil von selbst absonderten, ein Theil von ihnen wurde jedoch auch in den oberen Schichten von dem sich ausscheidenden Diaethyloxamid zurückgehalten, so dass die Krystallmasse von jener öligen Flüssigkeit dennoch überall durchtränkt war. Zur Trennung des Diaethyloxamids wurde zunächst durch Filtration die Mutterlauge von der festen und öligen Substanz entfernt, darauf das Filter mit einer kleinen Oeffnung versehen und mittelst der Wasserluftpumpe die ölige Flüssigkeit abgesogen. Aus Letzterer konnten durch Abkühlen auf 0° noch einige bei dieser Temperatur sich ausscheidende Krystalle von Diaethyloxamid gewonnen werden. Auch die zur Hälfte eingedampfte Mutterlauge schied beim Erkalten noch eine ziemliche Menge jener Krystalle aus. Durch zweimaliges Umkrystallisiren des Diaethyloxamids gelang es, diesen Körper in völliger Reinheit zu erhalten.

Um nun hieraus durch Zersetzung mit Alkali reines Aethylamin zu gewinnen, wurde das Diaethyloxamid in einer Kochflasche mit einer im Ueberschuss zugesetzten Quantität Kalilauge vom spec. Gewicht 1,25 im Wasserbade gekocht. Zur Zurückhaltung der mit dem Aethylamin übergehenden Wasserdämpfe war auch in diesem Falle ein Condensationsgefäss angebracht, welches zur Austreibung absorbirten Aethylamingases mit Wasser von einer Temperatur von 50° umgeben war. Ehe das Aethylamin in die Einleitungsflaschen gelangte, welche das Aceton enthielten, musste es zuvor zur

vollständigen Entwässerung seinen Weg wie oben durch ein horizontales Kalirohr nehmen. Die Einleitungsflaschen selbst waren mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, dessen Schenkel bis fast auf den Boden der Flaschen hinabgingen, wodurch das Aceton [1]) den Schwankungen des Drucks und den Sättigungsverhältnissen der in den Einleitungsflaschen gesonderten Theile des Acetons gemäss von der einen in die andere Vorlage hin und zurück übergehen musste. Hierdurch gelang es, eine möglichst vollständige Absorbtion zu erzielen. Wegen der bei der Absorbtion eintretenden starken Erwärmung wurden die Vorlagen mit einer Kühlvorrichtung versehen.

Schon während der ersten Stunden des Einleitens färbte sich die Mischung von Aethylamin und Aceton deutlich gelbgrün und nahm von Tag zu Tage eine immer dunkler werdende Farbe an.

In der Hoffnung, eine bis zur Bildung von Aethyldiacetonamin fortschreitende Einwirkung beider Körper durch höhere Temperatur und Druck in kurzer Zeit zu erzielen, erhitzte ich eine Probe der Mischung bei 80° während sechs Stunden im zugeschmolzenen Rohr. Der Röhreninhalt hatte sich nach dieser Zeit stark rothbraun gefärbt, Druck war nicht vorhanden. Derselbe wurde mit alkoholischer Platinchloridlösung bis zur stark sauren Reaction versetzt, so dass man sicher sein konnte, alle freie Basis an jenes Reagens gebunden zu haben. Schon der erste Tropfen erzeugte einen hellgelben, pulverigen Niederschlag von mikroscopischen Krystallen. Auf Zusatz des gleichen Volumens Aether wurde die Ausfällung vervollständigt. Der Niederschlag wurde hierauf durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, mit einem Gemisch von drei Theilen Aether und einem Theil Alkohol, worin er so gut wie unlöslich war, gewaschen und zur Verflüchtigung des Aether-Alkohols getrocknet. Beim Versuch, den Gesammt-Niederschlag in Wasser zu lösen,

[1]) Das käufliche Aceton war zuvor durch mehrstündiges Kochen im Wasserbade am Rückflusskühler, der von 40° warmem Wasser durchflossen wurde, von dem es verunreinigenden Aldehyd befreit.

konnte ich deutlich ein leicht lösliches von einem schwerer löslichen Platindoppelsalz unterscheiden und zwar war die Löslichkeitsdifferenz dem Anschein nach eine so ausserordentliche, dass sich hierauf eine ebenso bequeme wie vollkommene Trennungsmethode gründen zu lassen schien. Die Resultate dieses Trennungsversuchs rechtfertigten jene Vermuthung vollkommen.

Kocht man den Gesammtniederschlag mit wenig Wasser so lange, dass man sicher sein kann, eine gesättigte Lösung in Händen zu haben, so erhält man eine dunkelroth gefärbte Lösung, welche heiss von dem ungelösten Theil des Niederschlags abfiltrirt, unmittelbar während des Erkaltens sechsseitige, in schönen Interferenzfarben schillernde Blättchen ausscheidet, die auf Zusatz von wenig warmem Wasser zum grössten Theil wieder in Lösung gehen, mithin nicht schwer löslich sind. Werden dieselben aus heissem Wasser umkrystallisirt, so scheiden sich beim allmähligen Verdunsten die schönen, sechsseitigen Blättchen des Aethylaminplatinchlorids mit hellgelber Farbe und in völliger Reinheit aus. Dass dieselben in der That aus dem Platindoppelsalz des Aethylamins bestehen, beweist ausser der Krystallform ihr Platingehalt, denn

0,2638 gr. gaben 0,1034 gr. Pt., entsprechend 39,19 % Pt. Die Theorie verlangt für das Aethylaminplatinchlorid 39,29 % Pt.

Hat man den Rückstand so lange mit neuen kleinen Mengen Wassers gekocht, als die gesättigten Lösungen eine rothe Färbung zeigen, so kann man sicher sein, alles Aethylaminplatinchlorid ausgezogen zu haben. Wird darauf der Rest des Niederschlages mit Wasser gekocht, so hat die concentrirte heisse Lösung eine hellgelbe Farbe und scheidet unmittelbar während des Erkaltens kleine, ebenfalls hellgelbe Krystalle und zwar in chemischer Reinheit aus, die unter dem Mikroscop gesehen als längliche, sechsseitige Täfelchen sich zeigen. Die zur Hälfte eingedampfte Mutterlauge scheidet noch mehr von denselben aus. Eine Platinbestimmung dieses schwer löslichen Salzes ergab folgendes Resultat:

0,11425 gr. lieferten 0,03222 gr. Pt., entsprechend

28,20 % Pt. Die Formel für das Aethyldiacetonaminplatinchlorid verlangt 28,26 % Pt.

Die vollständige Analyse dieses Salzes bewies, dass ich in der That das Platindoppelsalz des Aethyldiacetonamins vor mir hatte und dass somit die Bildung dieser Base mit derselben Leichtigkeit und in derselben Weise erfolgt wie dies bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton beobachtet worden ist.

Um mich davon zu überzeugen, ob vielleicht schon nach Verlauf von sechs Wochen seit der Einleitung des Aethylamins in das Aceton auch bei gewöhnlicher Temperatur eine der vorigen entsprechende Einwirkung beider Substanzen stattgefunden habe, behandelte ich eine Probe der ursprünglichen Mischung ebenfalls mit alkoholischer Platinchloridlösung bis zur stark sauren Reaction. In der That konnte ich auch in diesem Falle dieselbe Einwirkung constatiren und zwar war die Menge des umgesetzten Aethylamins schon eine ziemlich beträchtliche. Durch Ausziehen mit heissem Wasser erhielt ich beim Verdunsten der Lösung auch diesmal die hellgelben, sechsseitigen Blättchen des Aethylaminplatinsalzes, daneben aber anders geformte, schwarzbraun gefärbte Krystalle, auf welche ich weiter unten zu sprechen komme.

Von dem schwer löslichen Theil des Niederschlages schied die heisse, concentrirte Lösung wiederum die kleinen, gelben Täfelchen des Aethyldiacetonaminplatinsalzes aus, die so rein waren, dass sie gar nicht umkrystallisirt zu werden brauchten. Ich beobachtete jedoch beim Lösen des Niederschlags, welches ich in der Weise vornahm, dass ich den ganzen Niederschlag mit einem kleinen Quantum Wasser anrührte, das Ganze so lange kochte, bis die Lösung gesättigt war, dann abfiltrirte und diese Operation so oft wiederholte, bis sämmtliche feste Substanz sich gelöst hatte, dass die concentrirte Lösung des Restes der Substanz eine etwas hellere Farbe hatte und beim Erkalten nicht wie vorhin isolirte, kleine Krystalle ausschied, sondern faserige Krystallgewebe, ja sogar deutliche Nadeln, so dass es schien, als ob eine dritte, noch schwerer lösliche Verbindung sich ge-

bildet hätte. Auch durch Umkrystallisiren erhielt ich dieselbe abweichende Krystallform. Eine mit diesen Krystallen ausgeführte Platinbestimmung und die mikroscopische Betrachtung überzeugten mich jedoch, dass dieselben mit den vorhin erhaltenen vollkommen identisch waren und dass die sonderbareForm nur von einer linearen Aneinanderlagerung mehrerer kleiner Kryställchen herrührte. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2176 gr. gaben 0,0613 gr. Pt., entsprechend 28,17 % Pt., das Aethyldiacetonaminplatinchlorid verlangt 28,26 % Pt.

Die Mutterlauge der schwer löslichen Verbindung schied nach dem Eindampfen im Wasserbade noch mehr von diesen Krystallen aus. Hierbei beobachtete ich jedoch, dass die Mutterlauge dieser letztausgeschiedenen Krystalle eine viel dunklere Farbe besass als die vorige und zwar tief schwarzbraun gefärbt war. Beim allmähligen Verdunsten derselben im Exsiccator krystallisirten undeutlich ausgebildete prismatische Krystalle aus, die bei durchfallendem Licht ein schönes Dunkelroth zeigten, bei auffallendem Licht aber schwarz erschienen. In der Meinung, sie beständen ebenfalls aus dem Aethyldiacetonaminplatinchlorid und ihre dunklere Farbe rühre nur von eingeschlossenen Verunreinigungen her, wurden dieselben zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Die Farbe blieb jedoch im Wesentlichen dieselbe. Da die Platinchloridsalze bei Gegenwart von Alkohol und durch Einwirkung des directen Sonnenlichts leicht einer Reduction unterliegen, so lag die Vermuthung nahe, es könnte auch in diesem Falle eine theilweise Reduction stattgefunden haben, so dass das vorliegende Salz nichts anderes als die Platinchlorürverbindung des Aethyldiacetonamins wäre. Die Analyse rechtfertigte die Annahme vollkommen. Dass die Reduction nicht in der Einwirkung des directen Sonnenlichts ihren Ursprung haben konnte, davon habe ich mich dadurch überzeugt, dass ich bei einem analogen Versuch alle directen Sonnenstrahlen fernhielt, aber trotzdem dieselbe Erscheinung beobachtete. Auch durch Alkohol konnte die Reduction schwerlich herbeigeführt sein, da ein später ausgeführter Versuch, aus dem

Chloridsalz die entsprechende Chlorürverbindung durch Reduction mittelst Alkohol darzustellen, erst durch mehrtägige Einwirkung des Letzteren auf die Lösung des Salzes und unter Mitwirkung des directen Sonnenlichts gelang, während im vorliegenden Falle alle drei Bedingungen fehlten. Eine Erklärung für diese Reductionserscheinung lässt sich daher nur durch die Annahme geben, dass bei der Einwirkung von Aethylamin auf Aceton durch secundäre Processe eine stark reducirend wirkende Substanz sich gebildet haben musste, die beim Zusatz von Platinchlorid sofort einen Theil desselben in Platinchlorür verwandelt.

Die gleichfalls dunkel gefärbten Krystalle, welche aus dem wässerigen Auszuge des Gesammtniederschlages fast gleichzeitig mit den bekannten sechsseitigen Blättchen herauskrystallisirten, bestanden ebenfalls aus dem Platinchlorürsalz des Aethyldiacetonamins. Durch ganz allmähliges Verdunstenlassen der wässerigen Lösung können beide Verbindungen wegen ihres wenn auch nur geringen Unterschiedes in den Löslichkeitsverhältnissen getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Da die Versuche, welche Götschmann zur Trennung seiner entsprechenden Methyl-Verbindungen ausführte, bis auf die Methode der Ueberführung der Basen in die Platinsalze, negative Resultate gaben, somit wenig zu einer Wiederholung ermuthigen, so habe ich es unterlassen, eine andere Trennungsmethode als die bereits angewandte aufzusuchen.

Eines von dem bei der oben beschriebenen Gewinnung des Aethyldiacetonaminplatinchlorids in Etwas abweichenden Verhaltens muss ich noch Erwähnung thun, welches ich beobachtete, als ich nach Verlauf von fünf Monaten seit der Einleitung des Aethylamins in das Aceton eine grössere Menge jenes Platinsalzes darzustellen unternahm. Der auf Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung erfolgte Niederschlag besass nicht mehr die schön hellgelbe Farbe wie bei den früheren Fällungen, sondern hatte ein schmutzig braunes Aussehen, was darauf hindeutet, dass weitere Umsetzungsprocesse in der Mischung vor sich gegangen sein müssen.

Als ich den mit Aether-Alkohol gewaschenen Gesammtniederschlag zur Trennung des leicht löslichen Aethylaminplatinchlorids mit heissem Wasser auszog und diese Lösung im Exsiccator verdunsten liess, schieden sich statt der bekannten sechsseitigen Blättchen schmutzig hellbraun gefärbte, warzenförmig gruppirte Krystalle aus. Durch Umkrystallisiren gelang es mir zwar, eine hellere Farbe zu erzielen, die darauf hindeutete, dass eine Reinigung erfolgt sei, aber ihre Form blieb im Wesentlichen dieselbe, so dass ich vermuthete, ein anderes Platinsalz als das des Aethylamins vor mir zu haben. Eine mit einer Probe desselben ausgeführte Platinbestimmung überzeugte mich jedoch, dass die vorliegende Verbindung der Hauptsache nach aus dem Platindoppelsalz des Aethylamins bestand und dass die abweichende Krystallform ihren Grund nur in einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung haben konnte, denn 0,2731 gr. gaben 0,1065 gr. Pt, entsprechend 38,99 % Pt, eine Zahl, welche der für das Aethylaminplatinchlorid durch Rechnung erhaltenen, nämlich 39,29 % sehr nahe steht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gelang es mir schliesslich auch, die vorliegende Verbindung als das Platinsalz des Aethylamins durch die für dasselbe characteristische Krystallform nachzuweisen.

Auch der schwerer lösliche Theil des Gesammtniederschlages zeigte merkwürdig abweichende Erscheinungen. Die heiss gesättigte, wässerige Lösung hatte eine viel dunklere Farbe und schied auch während des Erkaltens weder die schwer löslichen sechsseitigen Täfelchen des Aethyldiacetonaminplatinchlorids noch irgend andere Krystalle aus. Erst nach 24 Stunden hatten sich dunkelroth bis schwarzbraun gefärbte Krystalldrusen am Boden des Gefässes abgelagert, die der Farbe und Krystallform nach dem oben erwähnten Chlorürsalz ähnelten. Durch Umkrystallisiren dieser compacten Massen erhielt ich jedoch isolirte, bedeutend heller gefärbte Krystalle, deren blosse Form schon anzeigte, dass es die stark verunreinigten Krystalle des Aethyldiacetonaminplatinchlorids waren. Während bei den früheren Fällungen die concentrirte heisse Lösung dieses Salz sogleich beim Erkalten

völlig rein ausschied, konnte ich diesmal dasselbe nur durch viermaliges Umkrystallisiren von den fremden Beimengungen befreien. Aus den Mutterlaugen dieses Salzes krystallisirte eine ziemliche Menge des Platinchlorürsalzes aus, die letzte Mutterlauge dieser Verbindung bestand aus einer kleinen Menge eines theerartigen Körpers, der nicht die geringste Tendenz zum Krystallisiren zeigte. In Wasser ging er ausserordentlich schwierig in Lösung, etwas leichter in Salzsäure, woraus sich beim Verdunsten eine amorphe braune Masse ausschied, die zwar auf Platinblech erhitzt, etwas metallisches Platin zurückliess, aber ihrer geringen Quantität wegen keine nähere Untersuchung gestattete.

Ueber die Natur der die Verunreinigung bedingenden Substanz, ob dieselbe aus einem schwierig zu beseitigenden fremden, amorphen Platinsalz oder aus rein organischer Substanz, die etwas von den bekannten Platinsalzen eingeschlossen enthielt, bestand, habe ich somit nichts entscheiden können, ich komme jedoch später auf diesen Punkt zurück.

Salzsaures Aethyldiacetonaminplatinchlorid.

Dieses Salz krystallisirt ohne Krystallwasser in länglichen, sechsseitigen Täfelchen. Die heisse, concentrirte, wässerige Lösung scheidet beim Erkalten kleine, hellgelbe Prismen aus, wobei sich die Lösung beinahe vollständig entfärbt; ist dieselbe aber verdünnt, so krystallisiren, wenn jede Erschütterung vermieden wird, grosse, hellrothe Krystalle heraus, die mitunter die Länge eines Centimeters und darüber erreichen. Sie sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem. 100 Theile Wasser von 16° nehmen 1,14 Theile des Salzes auf. Die wässerige Lösung hat eine hellgelbe Farbe. Alkohol und Aether werden nicht im Mindesten gefärbt, selbst beim Kochen nicht; fügt man Ersterem jedoch einige Tropfen rauchender Salzsäure hinzu, so löst sich das Salz beim Kochen ziemlich leicht darin auf, die Lösung scheidet jedoch nach kurzer Zeit dasselbe zum grössten Theil wieder aus. Beim Erhitzen über 150° findet Zersetzung statt,

deren Eintritt durch Schwärzung und Ausstossung eigenthümlich riechender Dämpfe sich zu erkennen giebt, wobei schliesslich metallisches Platin zurückbleibt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2176 gr. verloren bei 100 - 110° getrocknet nicht an Gewicht und lieferten:

0,0613 gr. Pt. = 28,17% Pt.

II. 0,2896 gr. gaben mit chromsaurem Blei und Sauerstoff verbrannt:

0,2893 CO_2 = 27,24% C
0,1341 H_2O = 5,14% H
0,0819 Pt = 28,28% Pt.

III. 0,2745 gr. lieferten:

0,2749 CO_2 = 27,32% C
0,1358 H_2O = 5,46% H
0,0776 Pt. = 28,26% Pt.

IV. 0,3007 gr. lieferten:

0,0889 Pt. = 4,19% N.

	Gefunden:				Berechnet für
	I	II	III	IV	C_{16} H_{36} N_2 O_2 Pt Cl_6:
C	—	27,24	27,32	—	27,49
H	—	5,14	5,46	—	5,15
N	—	—	—	4,19	4,00
Pt	28,17	28,28	28,26	—	28,26.

Salzsaures Aethyldiacetonaminplatinchlorür.

Wie dieses Salz gewonnen wird, ist bereits oben angegeben worden. Man kann es aber auch direct aus der entsprechenden Platinchloridverbindung erhalten, wenn man eine mittelst Zusatz einiger Tropfen rauchender Salzsäure bewirkte alkoholische Lösung derselben mehrere Tage dem directen Sonnenlicht aussetzt. Die anfangs hellgelbe Lösung geht hierbei allmählig in orange über und wird schliesslich dunkelroth. Beim Verdunsten scheiden sich alsdann die Krystalle der Chlorürverbindung aus.

Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser in grossen Prismen, die bei auffallendem Licht eine schwarzbraune, bei durchfallendem eine kirschrothe Farbe haben: Durch diese Farbe sind sie leicht von denen der Chloridverbindung zu unterscheiden. Ihre concentrirte, wässerige Lösung hat eine kirschrothe Farbe. Sie sind in kaltem Wasser viel leichter löslich als das entsprechende Chloridsalz, sehr leicht in heissem. 100 Theile Wasser von 21° nehmen 6,62 Theile davon auf. Absoluter Alkohol wird gar nicht gefärbt, selbst kochender nicht, ebensowenig Aether. Wendet man aber verdünnten Alkohol zur Lösung an, so tritt schon beim Anwärmen sofort Reduction ein unter Bildung eines Platinspiegels an den Gefässwänden. Directes Sonnenlicht wirkt in gleicher Weise zersetzend auf eine nicht nur verdünnte alkoholische, sondern auch wässerige Lösung ein.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1690 gr. nahmen bei 100—105° getrocknet nicht an Gewicht ab und lieferten:

0,0529 gr. Pt. = 31,30 % Pt.

II. 0,2498 gr. lieferten:

0,2772 CO_2 = 30,26 % C

0,1248 H_2O = 5,52 % H

0,0789 Pt. = 31,58 % Pt.

III. 0,2632 gr. lieferten:

0,0771 Pt = 4,14 N.

IV. 0,3454 gr. lieferten:

0,3111 Ag Cl = 22,26 Cl [1])

0,1079 Pt = 31,23 Pt.

	Gefunden:				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{16} H_{36} N_2 O_2 Pt Cl_4$:
C	—	30,26	—	—	30,60
H	—	5,52	—	—	5,77
N	—	—	4,14	—	4,46
Cl	—	—	—	22,26	22,63
Pt	31,30	31,58	—	31,23	31,47.

[1]) Da, wie W. Heintz gefunden hat (Annal. d. Ch. 174, S. 151), dem

Salzsaures Aethyldiacetonamin.

Zur Darstellung dieses Salzes leitet man Schwefelwasserstoff durch eine wässerige Lösung des Aethyldiacetonaminplatinchlorids, kocht das Ganze zur besseren Abscheidung von Schwefelplatin, filtrirt Letzteres ab und dampft das klare, farblose Filtrat im Wasserbade ein. Hierbei pflegt noch eine kleine Menge Schwefelplatin sich abzuscheiden, wesshalb ein nochmaliges Filtriren vorgenommen werden muss. Wird das Eindampfen im Wasserbade so lange fortgesetzt, bis sämmtliches Wasser und die freie Salzsäure verjagt sind, so bleibt ein farbloser Syrup zurück, der über Schwefelsäure nach und nach in nur mit dem Mikroscop deutlich erkennbaren kurzen Nadeln krystallisirt. Auch die wässerige Lösung dieses Salzes scheidet beim allmähligen Verdunsten über Schwefelsäure keine besseren Krystalle aus. Wird jedoch die wässerige Lösung zu einer dünnen Schicht auf einem Uhrglase eingedampft, so erstarrt dieselbe beim Erkalten strahlig-krystallinisch.

An der Luft zieht das Salz sehr schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst in kurzer Zeit. In absolutem (hundertprocentigem) Alkohol löst es sich bereits in der Kälte und wird, wenn vollständig wasserfreies Salz angewendet war, durch Aether als Flüssigkeit gefällt. Im Wasserbade kann es ohne Zersetzung zur Trockne eingedampft werden, denn als ich eine Probe des also behandelten Salzes in das Platinsalz zurückverwandelte, ergab der Gesammtniederschlag genau den Platingehalt des Aethyldiacetonaminplatinchlorids:

0,2403 gr lieferten 0,0689 gr Pt, entsprechend 28,29 % Pt, die Rechnung verlangt 28,26 % Pt.

Wird das Salz jedoch im Luftbade bei 100—105° getrocknet, so tritt ganz allmählig Zersetzung ein. Die farb-

aus einer Platinchlorürsalzlösung mit Silberlösung erhaltenen Chlorsilberniederschlage stets Platinchlorür beigemengt ist, so wurde das Platin vor dem Zusatz von Silberlösung durch chemisch reines Zink und Schwefelsäure ausgefällt.

losen Nadeln nehmen zunächst eine weisse Farbe an, werden aber alsdann sehr bald unter Ausstossung eigenthümlich theerartig riechender Dämpfe lebhaft gebräunt und geschwärzt und schmelzen schliesslich zu einem schwarzen Syrup. Beim Erkalten erstarrt derselbe strahlig-krystallinisch.

Um die Art der Zersetzung kennen zu lernen, wurde eine Probe der salzsauren Base bis zu constant bleibendem Gewicht bei 100—105° getrocknet, die erkaltete Masse mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt und der hierdurch erzeugte hellgelbe Niederschlag in bekannter Weise gereinigt. In heissem Wasser ging derselbe mit grosser Leichtigkeit in Lösung und beim allmähligen Verdunsten über Schwefelsäure krystallisirten ausschliesslich die bekannten sechsseitigen Blättchen des Aethylaminplatinchlorids. Nachdem sämmtliches Lösungswasser verdunstet war, wurde die ganze feste Substanz zur Platinbestimmung verwandt, wobei ich folgendes Resultat erhielt:

0,2176 gr gaben 0,0856 gr Pt, entsprechend 39,33 % Pt. Die Theorie verlangt für das Aethylaminplatinchlorid 39,29 % Pt.

Es ist somit klar, dass das salzsaure Aethyldiacetonamin schon bei 100—105° getrocknet, eine Rückverwandlung in das beständigere salzsaure Aethylamin erleidet, wobei sich Mesityloxyd abscheiden muss, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung veranschaulicht werden kann:

$$NH(C_2H_5)\text{-}\begin{matrix}CH_3\\|\\C\\|\\CH_3\end{matrix}-CH_2 \quad CO-CH_3, HCl = NH_2(C_2H_5), [HCl + C_6H_{10}O.$$

Man ersieht hieraus deutlich, wie locker die beiden Acetonreste an Aethylamin gebunden sind.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1851 gr des zwischen Fliesspapier getrockneten, im verstöpselten Glasrohr gewogenen und im Vacuum über

Schwefelsäure an Gewicht nur wenig abnehmenden Salzes lieferten: 0,1518 gr Ag Cl = 20,25 % Cl.

II. 0,2131 gr gaben:

0,4157 CO_2 = 53,20 % C
0,1982 H_2O = 10,32 % H.

III. 0,1942gr gaben:

0,3795 CO_2 = 53,29 % C
0,1782 H_2O = 10,19 % H.

	Gefunden:			Berechnet für
	I	II	III	$C_8 H_{18} NO Cl$:
C	—	53,20	53,29	53,48
H	—	10,32	10,19	10,02
Cl	20,25	—	—	19,77.

Salzsaures Aethyldiacetonamingoldchlorid.

Fügt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Aethyldiacetonamins tropfenweise eine ebenfalls concentrirte wässerige Lösung von Goldchlorid hinzu, so erzeugt schon der erste Tropfen einen citronengelben, feinpulverigen, krystallinischen Niederschlag, der jedoch im weiteren Verlaufe der Reaction zu braunen Oeltröpfchen schmilzt, die sich allmählig zumeist zu Boden senken und sich daselbst zu Einem Tropfen vereinigen, während die darüber befindliche Flüssigkeit sich klärt. Lässt man das also mit einem Ueberschuss von Goldchlorid Behandelte über Schwefelsäure neben Natronlauge verdunsten, so erstarren die Oeltropfen nach und nach krystallinisch. Schüttelt man nun den Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Goldchlorids mit Aether aus und löst die feste Substanz in Wasser von 50—60° auf, so scheiden sich, wenn die Lösung concentrirt genug ist, beim Erkalten ziemlich grosse, mit blossem Auge deutlich erkennbare, prachtvoll glänzende, rhombische Täfelchen, die fast quadratisch erscheinen, von citronengelber Farbe in chemischer Reinheit aus.

Wird ein Oeltropfen plötzlich abgekühlt, z. B. durch

Betupfen mit einem Tropfen kalten Wassers, so erstarrt derselbe sofort amorph mit hellgelber Farbe. Diese Erscheinung des Festwerdens ist ausser durch die Temperaturerniedrigung noch dadurch bedingt, dass die Wirkung der von den Oeltropfen eingeschlossenen freien Salzsäure auf die Löslichkeit des Salzes durch Verdünnung derselben abgeschwächt wird, indem das Goldsalz in reinem Wasser viel schwerer löslich ist, als in salzsäurehaltigem. Desshalb ist man auch im Stande, aus der klaren, salzsäurehaltigen Lösung, wie sie bei der soeben beschriebenen Darstellung des Goldsalzes erhalten wird, mittelst Wasser einen grossen Theil des Salzes auszufällen. Wendet man zur Darstellung verdünnte Lösungen beider Agentien an, so tritt keine Oelbildung ein, sondern der auch in diesem Falle sofort auftretende Niederschlag bleibt nach wie vor krystallinisch fest. Es ist daher der Grund für das Schmelzen der Krystalle nur in der in Folge der energischen Reaction eintretenden Wärmeentwickelung zu suchen, die sich bei Anwendung von concentrirten Lösungen geltend macht.

Versucht man das feste Salz in Wasser von über 70° zu lösen, so schmilzt dasselbe. Wird diese bei niederer Temperatur wieder erstarrte Masse in Lösung gebracht, so scheidet sich dieselbe nicht in fester Form, sondern flüssig an den Rändern des Gefässes aus, erstarrt jedoch bei Berührung mit einem Glasstabe krystallinisch. Durch längeres Kochen der wässerigen Lösung sowie durch Einwirkung des directen Sonnenlichts auf dieselbe erleidet das Salz eine theilweise Zersetzung, wobei sich an der Oberfläche und an den Rändern des Gefässes kleine, irisirende Schüppchen von metallischem Gold abscheiden. Auch beim Trocknen im Luftbade bei 100—105° tritt unter Bräunung und Entwickelung eines eigenthümlichen, theerartigen Geruchs eine langsam fortschreitende Zersetzung ein. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselbe der bei dem salzsauren Salz beobachteten analog ist, den Nachweis hierfür durch einen directen Versuch zu erbringen, war ich jedoch wegen Mangel an Material nicht in der Lage.

In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich schwer, in heissem dagegen leicht löslich. 100 Theile Wasser von 22° nehmen 2,48 Theile des Salzes auf. Die wässerige Lösung hat eine gelblichgrüne Farbe. Alkohol und Aether lösen es mit Leichtigkeit auf.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0,1437 gr des über Schwefelsäure getrockneten und an Gewicht nicht abnehmenden Salzes lieferten:

0,0585 gr Au = 40,70 % Au.

II. 0,2199 gr gaben mit chromsaurem Blei und Sauerstoff verbrannt:

0,1639 CO_2 = 20,33 % C [1])
0,0805 H_2O = 4,07 % H
0,0897 Au = 40,79 % Au.

III. 0,2132 gr gaben:

0,1557 CO_2 = 19,90 % C
0,0749 H_2O = 3,90 % H
0,0864 Au = 40,52 % Au.

IV. 0,2275 gr gaben:

0,0460 Pt = 2,86 % N.

	Gefunden:				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_8 H_{18} NO Au Cl_4$:
C	—	20,33	19,90	—	19,91
H	—	4,07	3,90	—	3,73
N	—	—	—	2,86	2,90
Au	40,70	40,79	40,52	—	40,66.

Versuch, die freie Basis darzustellen.

Nach den Resultaten zu schliessen, die an Salzen des Diacetonamins und des Methyldiacetonamins bei Gelegenheit

[1]) Der etwas zu hoch ausgefallene Gehalt an Kohlenstoff erklärt sich daraus, dass etwas Cl durch den Chlorcalciumapparat in den Kaliapparat getreten war, denn das in Ersterem enthaltene Wasser zeigte stark saure Reaction und gab mit Silberlösung einen durch Ammoniak verschwindenden weissen Niederschlag.

des Versuchs der Abscheidung der freien Basis erzielt worden sind, war auch im vorliegenden Falle zu erwarten, dass das Aethyldiacetonamin im Moment der Abscheidung aus seinen Salzen in entsprechender Weise einer wenigstens partiellen Zersetzung in Aethylamin und Mesityloxyd unterliegen würde. Diese Vermuthung gewann einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, als ich eine concentrirte Lösung der salzsauren Basis mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur behandelte. Es stiegen nämlich sofort ammoniakalisch riechende Dämpfe auf, neben welchen ziemlich deutlich der Geruch des Mesityloxyds wahrgenommen werden konnte. Auf der Oberfläche der Natronlauge waren nach beendeter Reaction farblose Oeltröpfchen sichtbar.

Um über die hierbei stattfindenden Vorgänge Gewissheit zu erhalten, habe ich folgenden Versuch ausgeführt: Ich versetzte eine concentrirte Lösung der salzsauren Base mit Natronlauge im Ueberschuss und liess die hierbei aufsteigenden Dämpfe von Salzsäure absorbiren. Um dies zu bewerkstelligen, diente folgender Apparat: Ein Kölbchen, in welchem sich das Salz und die Natronlauge befanden, war mit einem zum Theil mit Salzsäure angefüllten Reagensglase durch eine bis fast auf den Boden des Letzteren führende Röhre verbunden. In das Kölbchen ging eine am oberen Ende zu einem Capillarrohr ausgezogene Röhre bis unter das Flüssigkeitsniveau, während eine kurze Röhre am Reagensglase die directe Verbindung desselben mit der atmosphärischen Luft herstellte. Ein mittelst der Wasserluftpumpe durch beide Flüssigkeiten streichender ununterbrochener Luftstrom bewirkte, dass die ammoniakalischen Dämpfe von der Salzsäure absorbirt wurden und sich somit bequem der Analyse darboten.

Nach beendeter Reaction wurde der Inhalt des Reagensglases zur Verjagung der freien Salzsäure und des Wassers zur Trockne im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, mit Platinchlorid versetzt und der Niederschlag analysirt:

0,1191 gr. gaben 0,0467 gr. Pt., entsprechend 39,21 % Pt., eine Zahl, welche mit der für das Aethylaminplatin-

chlorid berechneten, nämlich 39,29 % Pt., gut übereinstimmt.

Es ist somit erwiesen, dass das Aethyldiacetonamin in der That schon bei gewöhnlicher Temperatur im Moment seiner Abscheidung aus seinen Salzen einer Zersetzung unter Abspaltung von Aethylamin unterliegt.

Um mich zu überzeugen, ob diese Zersetzung eine totale oder nur eine theilweise sei, wurde der Rückstand im Kölbchen mit Aether ausgeschüttelt, die Natronlauge mittelst Scheidetrichters von Letzterem getrennt und der ätherische Auszug mit Salzsäure versetzt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers blieb neben einem farblosen Syrup ein mit Wasser nicht mischbares Oel von pfeffermünzartigem Geruch zurück, welches sich hierdurch als Mesityloxyd zu erkennen gab und somit bewies, dass die Zersetzung des Aethyldiacetonamins in einer Spaltung des Moleküls in Aethylamin und Mesityloxyd besteht. Der farblose Syrup wurde mit Platinchlorid versetzt und der entstandene Niederschlag der Analyse unterworfen, sie ergab:

0,1087 gr. gaben 0,0303 gr. Pt., entsprechend 28,79 % Pt.

Diese Zahl weicht von der des Platingehalts des Aethyldiacetonaminplatinchlorids nur um 0,53 % ab, der Niederschlag bestand somit zum grössten Theil aus dem Platinsalz der Acetonbase, dem Spuren des Aethylaminplatinsalzes beigemengt waren. Die Zersetzung der Basis war demnach eine partielle und zwar erstreckte sich dieselbe nach ungefährer Berechnung des Verhältnisses der angewandten Substanz zu dem gewonnenen Aethylamin auf höchstens den vierten Theil der Basis.

Salpetersaures Aethyldiacetonamin.

Dieses Salz wird erhalten, wenn man eine wässerige Lösung der salzsauren Verbindung so lange mit salpetersaurem Silber versetzt, bis sämmtliches Chlor an Silber gebunden ist und das entstandene Chlorsilber abfiltrirt. Wird die klare Lösung über Schwefelsäure verdunsten gelassen, so erhält man einen farblosen Syrup, in welchem nach Verlauf mehrerer Wochen einzelne kurze, flache Nadeln zum Vorschein kommen, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und sehr

bald zerfliessen. Die syrupöse Masse ist in Wasser ziemlich leicht löslich, absoluter Alkohol löst dieselbe nur wenig auf, von Aether wird sie gar nicht aufgenommen. Wegen der syrupösen Consistenz dieses Salzes musste ich darauf verzichten, seine Zusammensetzung durch eine Analyse zu ermitteln.

Schwefelsaures Aethyldiacetonamin.

Es kann leicht erhalten werden, wenn man eine abgewogene Quantität der salzsauren Base in Wasser löst und mit der zur Ausfällung des Chlors entsprechenden Menge schwefelsauren Silbers versetzt. Filtrirt man das Chlorsilber ab und lässt das klare Filtrat über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man nach kurzer Zeit lange, farblose, mit unbewaffnetem Auge deutlich erkennbare, zu mehreren Bündeln aneinandergewachsene Nadeln. Dieselben sind nicht so intensiv hygroscopisch wie die salzsaure Base, daher auch etwas weniger leicht löslich in kaltem Wasser. Von Alkohol werden sie nur wenig aufgenommen, von Aether gar nicht. Die Schwefelsäure-Bestimmung, auf welche ich mich des mir nur spärlich zu Gebote stehenden Materials wegen beschränken musste, ergab folgendes Resultat:

0,3478 gr. des zwischen Fliesspapier gepressten, im Vacuum über Schwefelsäure nur wenig an Gewicht abnehmenden Salzes, welches ebenfalls im gut verstöpselten Glasrohr gewogen wurde, lieferten 0,2089 gr. Ba SO_4, entsprechend 25,26 % H_2SO_4. Die Rechnung verlangt für die Formel:

$(C_8H_{17}NO)_2, H_2SO_4$ 25,52 % H_2SO_4.

Neutrales oxalsaures Aethyldiacetonamin.

Dieses Salz wird aus der salzsauren Base dargestellt, indem man eine neutrale, concentrirte, wässerige Lösung derselben mit oxalsaurem Silber so lange versetzt, bis eine Probe des Filtrats auf Zusatz von Silberlösung einen durch concentrirte Salzsäure verschwindenden weissen Niederschlag erzeugt. Wird das vom Chlorsilber abfiltrirte klare Filtrat über Schwefelsäure verdunsten gelassen, so erhält man einen

hellbraun gefärbten Syrup, aus dem sich nach und nach vom Rande aus concentrisch gruppirte kurze Nadeln ausscheiden, die an der Luft begierig Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol können dieselben gereinigt werden. Sie sind alsdann von schön weisser Farbe, leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol löslich, unlöslich dagegen in Aether.

Eine Oxalsäure-Bestimmung ergab: 0,3183 gr. des wie oben behandelten Salzes nahmen an Gewicht über Schwefelsäure nicht ab und lieferten 0,0479 gr. Ca O, entsprechend 24,19 % Oxalsäure. Die Theorie verlangt für die Formel: $(C_8 H_{17} NO)_2 C_2 H_2 O_4$ 23,93 % Oxalsäure.

Saures oxalsaures Aethyldiacetonamin

wird erhalten, wenn man die neutrale Lösung des salzsauren Salzes bis zur stark sauren Reaction mit Salzsäure versetzt und das Ganze bis zur Ausfällung des vorhandenen Chlors mit oxalsaurem Silber behandelt. Beim allmähligen Verdunsten des klaren Filtrats scheidet sich alsdann nach und nach der grösste Theil der freien Oxalsäure in grossen länglichen Prismen aus, die bequem abgehoben werden können. Der resultirende farblose Syrup trocknet schliesslich zu einer dem Augenschein nach amorphen, glasigen Masse ein, die aber durch einen Schlag zu farblosen, langen, glänzenden Nadeln zerspringt. Durch Umkrystallisiren in kochendem Alkohol gelingt es, die letzten dem Salz noch anhaftenden Spuren freier Oxalsäure zu entfernen. Die alkoholische Lösung erstarrt nach dem Verdunsten des Alkohols über Schwefelsäure strahlig-krystallinisch.

In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, etwas schwieriger in Alkohol, in Aether gar nicht. Eine Oxalsäure-Bestimmung des aus Alkohol umkrystallisirten, kein Krystallwasser enthaltenden Salzes ergab: 0,2814 gr. lieferten 0,0673 gr. Ca O, entsprechend 38,44 % Oxalsäure. Für die Formel $C_8 H_{17} NO, C_2 H_2 O_4$ wurden berechnet 38,62 % Oxalsäure.

Pikrinsaures Aethyldiacetonamin.

Setzt man zu einer verdünnten wässerigen Lösung der salzsauren Base eine kalt gesättigte Pikrinsäurelösung, so entsteht durch den ersten Tropfen sofort eine Trübung von sich ausscheidendem pikrinsauren Aethyldiacetonamin. Wird das Ganze jedoch geschüttelt, so verschwindet dieselbe wieder, da das Salz in Wasser leicht löslich ist. Setzt man so lange neue Mengen Pikrinsäurelösung hinzu, bis ein Tropfen eben keine Trübung mehr hervorgerufen hat, wobei man inzwischen durch öfteres Schütteln beide Körper überall gleichmässig in Action zu bringen gesucht hat, so kann man sicher sein, alle Basis an Pikrinsäure gebunden zu haben. Während dieser Operation scheidet sich in der Regel schon eine ziemlich beträchtliche Menge des neuen Salzes krystallinisch aus, da die vorhandene Menge Wassers nicht mehr zur Lösung des ganzen Niederschlages ausreicht. Wendet man zur Darstellung eine concentrirte Lösung des salzsauren Salzes an, so treten dieselben Erscheinungen wie beim Goldsalz ein, die Reaction ist alsdann so energisch, dass das Salz in Folge der grossen Erwärmung zu braunen Oeltropfen schmilzt. Wegen der grösseren Löslichkeit desselben in salzsäurehaltigem Wasser kann ebenfalls wie beim Goldsalz durch Zusatz reinen Wassers ein ziemlicher Theil des Salzes aus seiner Lösung ausgefällt werden. Durch Abfiltriren der Krystalle von der Mutterlauge, Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gelingt es, dieselben in chemischer Reinheit zu gewinnen.

Das pikrinsaure Salz krystallisirt in schlecht ausgebildeten, kurzen, nadelförmigen Prismen, ohne Krystallwasser und hat eine blassgelbe Farbe wie die Pikrinsäure selbst. Es ist in kaltem Wasser nicht schwer löslich. Auch Alkohol und Aether lösen dasselbe in reichlichem Maasse. Auf glühendes Platinblech geworfen, schmilzt es und verbrennt mit hellleuchtender und stark russender Flamme. Seine Zusammensetzung habe ich wegen unzureichenden Materials nur durch eine Elementaranalyse ermitteln können, ich glaube aber,

dass dieser eine analytische Beleg bei der oben beschriebenen Darstellungsweise aus dem reinen salzsauren Aethyldiacetonamin wohl kaum einen Zweifel über die Richtigkeit der Zusammensetzung aufkommen lässt Die Analyse [1]) ergab folgende Resultate:

0,2101 gr. des über Schwefelsäure getrockneten und an Gewicht nicht abnehmenden Salzes lieferten:

$$0{,}3457\ CO_2 = 44{,}83\,\%\ C$$
$$0{,}1044\ H_2O = 5{,}52\,\%\ H.$$

Die Theorie verlangt für die Formel $C_{14}\ H_{20}\ N_4\ O_8$ 45,16 % C und 5,37 % H.

Wie bereits Eingangs hervorgehoben, hat sich aus den bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton erhaltenen Versuchsresultaten hinsichtlich der Bildung des Triacetonamins ergeben, dass dasselbe durch längere Einwirkung einer Temperatur von 80—100° auf ein Gemisch beider Körper entsteht und zwar nach Angabe von W. Heintz aus dem Diacetonamin durch Hinzutritt eines Moleküls Aceton und Austritt eines Moleküls Wasser. Ich versuchte daher auf gleichem Wege ein dem Triacetonamin analog zusammengesetztes Aethyltriacetonamin zu gewinnen, um somit einen neuen Beweis für die Analogie in dem Verhalten von Ammoniak und von Aethylamin zu Aceton zu erbringen.

Zu dem Ende erhitzte ich die ursprüngliche Mischung von Aethylamin und Aceton, in welcher sich das Aethyldiacetonamin bereits gebildet hatte, während 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohr, also auf derselben Höhe der Temperatur, bei welcher ich bei einem früheren Versuch das Aethyldiacetonamin erhalten hatte. Der Röhreninhalt war nach dieser Zeit bedeutend dunkler gefärbt und bei auffallendem sowohl wie bei durchgehendem Licht undurchsichtig. Auf Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung bis zur stark

[1]) Zur Vermeidung einer den pikrinsauren Salzen eigenthümlichen Verpuffung oder auch nur einer die Analyse beeinträchtigenden zu lebhaften Kohlensäure-Entwickelung wurde die Verbrennung des Salzes im Porzellanschiffchen, welches noch zum Zwecke einer nur ganz allmähligen Erhitzung in Sand eingebettet war, ausgeführt.

sauren Reaction erhielt ich einen chocoladenbraunen, anfangs pulverigen, etwas klebrigen und in Folge dessen sich zusammenballenden Niederschlag, dessen Ausfällung erst durch Zusatz des doppelten Volumens Aether vollendet wurde. In bekannter Weise gereinigt, ging er in heissem Wasser bis auf einen kleinen Rest mit dunkelrother Farbe in Lösung. Der Rückstand verbrannte auf Platinblech erhitzt total, bestand somit aus rein organischen Zersetzungsproducten. Aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung schied sich beim Verdunsten im Exsiccator nach einiger Zeit eine kleine Menge schwarzbraun gefärbter Krystalle aus, die beim Umkrystallisiren behufs Reinigung eine so schlechte Ausbeute lieferten, dass nicht einmal zu einer Platinbestimmung genügend Material vorhanden war. Aus der Mutterlauge schieden sich nach dem Einengen derselben im Wasserbade schmutzig hellbraun gefärbte Krystalle von blättriger Structur aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren durch Form und Platingehalt als aus Aethylaminplatinchlorid bestehend sich erwiesen, denn

0,2742 gr. lieferten 0,1071 gr. Pt, entsprechend 39,05 % Pt, die Rechnung verlangt 39,29 % Pt.

Andere Krystalle schieden sich auch aus den letzten Mutterlaugen nicht aus. Das äther-alkoholische Filtrat des Gesammtniederschlages liess beim freiwilligen Verdunsten überschüssiges Platinchlorid zurück, in welchem einzelne, kleine, blättrige Krystalle eingebettet waren, die ihrer geringen Anzahl wegen keine weitere Untersuchung gestatteten und jedenfalls nichts anderes als in Lösung gegangenes Aethylaminplatinchlorid waren.

Da ich Grund hatte, jene oben erhaltenen, dunkel gefärbten Krystalle für eine Platinchlorürverbindung anzusehen, die bedeutend langsamer und schlechter krystallisirt als das entsprechende Chloridsalz, und mir darum zu thun war, die Zusammensetzung der Base jenes Salzes an dem Chloridsalz festzustellen, so schlug ich zur Vermeidung einer Reduction folgendes Verfahren ein: Ich sättigte eine ebenfalls bei 80° während 24 Stunden erhitzte Probe der ursprünglichen Mischung mit Salzsäure und zwar in der Weise, dass ich den

Röhreninhalt vorsichtig in kleinen Partieen zu verdünnter Salzsäure unter Kühlung hinzusetzte, um einer etwaigen Zersetzung durch zu grosse Erwärmung vorzubeugen, dampfte das Ganze zur Verjagung des Acetons, der freien Salzsäure und des Wassers im Wasserbade zur Trockne ein und versetzte den hierbei resultirenden schwarzbraun gefärbten Syrup, der beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrte, mit der dreifachen Menge Platinchlorid. Der entstandene Niederschlag ging in heissem Wasser wie oben sehr leicht in Lösung und gab beim Verdunsten eine im Verhältniss zum Gesammtniederschlage geringe Menge von Aethyldiacetonaminplatinchlorid, denn

0,1936 gr. der durch Umkrystallisiren gereinigten Substanz lieferten 0,0541 gr. Pt, entsprechend 27,94% Pt, eine Zahl, welche mit der für jenes Salz berechneten, nämlich 28,26% Pt, ziemlich gut übereinstimmt. Die Mutterlauge sowie das ätherisch-alkoholische Filtrat ergaben ganz dieselben Resultate wie vorhin. Somit konnten die beim vorigen Versuch erhaltenen dunklen Krystalle nichts anderes als die Platinchlorürverbindung des Aethyldiacetonamins sein.

Ich habe hiernach andere Verbindungen als Aethylaminplatinchlorid und Aethyldiacetonaminplatinchlorid resp. -chlorür bei beiden Versuchen nicht beobachten können.

In der Hoffnung, durch längere Einwirkung einer höheren Temperatur das gewünschte Resultat zu erzielen, erhitzte ich die ursprüngliche Mischung bei 80° während sieben Tagen. Den nach dieser Zeit vollständig undurchsichtigen, schwarzbraunen Röhreninhalt sättigte ich auch in diesem Falle in gleicher Weise mit verdünnter Salzsäure, dampfte das Ganze zur Trockne ein, nahm den Rückstand mit Alkohol auf und versetzte die alkoholische Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss. Die ersten Tropfen erzeugten im Moment des Auffallens einen hellgelben, pulverigen Niederschlag, der sich jedoch sofort schwärzte und als theerartige Masse sich zu Boden senkte. Erst der später zugesetzte Theil des Platinchlorids schied schmutzig braun gefärbte, flockige Massen aus, ein grosser Theil konnte aber nur durch Zusatz des drei-

fachen Volumens Aether gefällt werden. Der Gesammtniederschlag ging zum grössten Theil in heissem Wasser mit dunkelrother Farbe leicht in Lösung; der Rückstand stellte eine dunkelbraune, amorphe Masse dar, die auf Platinblech erhitzt, metallisches Platin zurückliess. Sie wurde desshalb zur weiteren Untersuchung mit Salzsäure behandelt, die sie etwas reichlicher als Wasser zu lösen im Stande war. Beide Lösungen zeigten beim allmähligen Verdunsten dieselben Erscheinungen, sie überzogen sich mit einer schillernden Haut und schieden erst nach mehreren Tagen am Boden des Gefässes eine schmutzig hellbraun gefärbte, klebrige Masse aus, an der nicht die geringste Spur von Krystallisation zu beobachten war. Auch durch wiederholtes Lösen und Verdunstenlassen derselben war es mir unmöglich, eine für die Analyse genügend reine Substanz zu erhalten.

Zu besseren Resultaten gelangte ich jedoch, als ich zu einer concentrirten, wässerigen Lösung dieser stark verunreinigten Substanz einige Tropfen Alkohol setzte. Das Ganze ging beim Kochen vollständig klar mit dunkelrother Farbe in Lösung und schon beim Erkalten schieden sich roth gefärbte, ziemlich grosse Prismen aus. Dieselben wurden abfiltrirt und zur Reinigung in derselben Weise behandelt, wie sie erhalten waren. Es fielen hierbei die nicht zu verkennenden glänzenden Blättchen des Aethylaminplatinchlorids aus, denn 0,2553 gr. gaben 0,1002 gr. Pt, entsprechend 39,24% Pt.

Die Mutterlauge enthielt noch mehr von ihnen; ein anderes Platinsalz konnte ich weder in krystallinischer noch in amorpher Form ausscheiden.

Hiernach schien es, als ob die in der ursprünglichen Mischung bei gewöhnlicher Temperatur gebildete Acetonbase durch Erhitzen derselben sich wieder in Aethylamin zurückverwandelt habe und zwar unter gleichzeitiger Bildung von Zersetzungsproducten, die die Verunreinigung des Aethylaminplatinchlorids bedingten.

Um mich hierüber ins Klare zu setzen, suchte ich das Reactionsproduct mittelst Thierkohle von sämmtlichen Ver-

unreinigungen zu befreien. Eine ebenfalls sieben Tage bei 80° erhitzte Probe der ursprünglichen Mischung wurde desshalb mit Salzsäure gesättigt und bis zur vollständigen Entfärbung mit Thierkohle geschüttelt, darauf die salzsaure Basis im Wasserbade zur Trockne gebracht, der farblose Syrup mit Alkohol aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt. Ich erhielt hierbei einen hellgelben Niederschlag, von welchem ich einen Theil zu einer Platinbestimmung verwandte. Sie ergab folgendes Resultat:

0,2054 gr. lieferten 0,0787 gr. Pt, entsprechend 38,31% Pt. das Aethylaminplatinsalz verlangt 39,29% Pt.

Die Differenz von 0,98% Pt beweist somit, dass der Gesammtniederschlag zum grössten Theil aus Aethylaminplatinchlorid bestand, dem eine kleine Menge eines Platinsalzes mit niederem Platingehalt, höchstwahrscheinlich von noch unzersetztem Aethyldiacetonaminsalz, beigemengt war. Die Vermuthung bestätigte sich, als ich die verdünnte wässerige Lösung des Restes des Gesammtniederschlages allmählig verdunsten liess. Ich konnte nach einiger Zeit deutlich mit blossem Auge neben der Hauptmasse der sechsseitigen Blättchen einzelne sechsseitige, ziemlich grosse und etwas dunkler gefärbte Täfelchen des Aethyldiacetonaminplatinchlorids erkennen.

In der Meinung, es könnte sich beim letzten Versuch die gesuchte Base sehr wohl gebildet haben, die salzsaure Verbindung derselben aber von noch grösserer Zersetzbarkeit sein als das salzsaure Aethyldiacetonamin, so dass dieselbe durch die Wasserbadwärme wieder zerstört worden sei, habe ich den Versuch mit dem Unterschiede wiederholt, dass ich das entfärbte, salzsaure Reactionsproduct statt im Wasserbade im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdunsten liess. Das Ergebniss war jedoch ganz dasselbe wie früher.

Aus diesen Versuchen geht unwiderleglich hervor, dass unter den oben mitgetheilten Verhältnissen eine der Bildung von Triacetonamin analoge Einwirkung von Aceton auf Aethyl-

diacetonamin nicht stattfindet, dass vielmehr das Aethyldiacetonamin durch längere Einwirkung derselben Temperatur; bei welcher es sich bildet, also bei 80°, unter Rückverwandlung in das beständigere Aethylamin wieder zersetzt wird.

Ferner glaube ich durch meine beiden letzten Versuche nachgewiesen zu haben, dass die längere Einwirkung von Aethylamin auf Aceton bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur zu keinerlei Bildung von basischen, mit Platinchlorid amorphe Platinsalze liefernde Substanzen Veranlassung giebt, sondern dass jene die Platinsalze verunreinigende Substanz aus einer braunen, klebrigen, mit Platinchlorid keine Verbindung eingehenden, rein organischen Masse besteht.

II. Verhalten von Diaethylamin zu Aceton.

Wie ich bereits Eingangs erörtert habe, ist bei Einwirkung von Diaethylamin auf Aceton nur die Bildung einer Acetonbase zu erwarten, die als ein Diaethyldiacetonamin aufzufassen wäre, in welchem beide vertretbare Wasserstoffatome der Amidgruppe des Diacetonamins durch beide Aethyl-Radicale vertreten wären. Die Bildung dieser Base müsste nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$2\ C_3\ H_6\ O + (C_2\ H_5)_2\ HN = C_{10}\ H_{21}\ NO + H_2O,$$

und ihre Constitution folgende sein:

$$N(C_2\ H_5)_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH_2 - CO + CH_3$$

Ich will jedoch gleich vorweg hervorheben, dass eine solche Acetonbase nicht darstellbar ist und im Folgenden kurz die Versuche angeben, durch welche meine Behauptung gerechtfertigt wird.

Das durch zwei Platinbestimmungen [1]) seiner Platinverbindung als völlig rein erkannte Diaethylamin wurde mit

[1]) 0,11345 gr. gaben 0,04010 gr. Pt, entsprechend 35,34% Pt. und 0,2275 gr. gaben 0,0805 gr. entsprechend 35,37% Pt. berechnet wurden 35,35% Pt.

Aceton im Molekularverhältniss von 1 : 3 gemischt, wobei ich eine nennenswerthe Reaction nicht beobachten konnte, und die Mischung in einer gut verstöpselten Flasche sich selbst überlassen. Sie färbte sich nur ganz allmälig gelbgrün bis rothbraun.

Nach Verlauf von neun Wochen seit der Mischung beider Substanzen versetzte ich eine Probe des Gemischs mit alkoholischer Platinchloridlösung bis zur stark sauren Reaction, wodurch sofort ein schön orangegelber Niederschlag entstand, der mit einem Gemisch von 3 Theilen Aether und 1 Theil Alkohol gewaschen und in Wasser zur Krystallisation gelöst wurde. Die sich sehr bald in grossen, hellrothen Prismen ausscheidenden Krystalle wurden von der Mutterlauge abfiltrirt, zwischen Fliesspapier gepresst und aus Wasser umkrystallisirt, um jede Verunreinigung auszuschliessen. Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3723 gr. des bei 100° getrockneten und an Gewicht nicht abnehmenden Salzes lieferten 0,1311 gr. Pt, entsprechend 35,21 % Pt. Die vorliegende Verbindung bestand somit aus Diaethylaminplatinchlorid, welches 35,35 % Pt verlangt.

Die aus der letzten Mutterlauge ausgeschiedenen und durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle bestanden ebenfalls aus jenem Platindoppelsalz, denn 0,2470 gr. gaben 0,0864 gr. Pt, entsprechend 34,97 % Pt. Das ätherisch-alkoholische Filtrat des Gesammtniederschlages liess beim Verdunsten neben einer ganz minimalen Menge fester, krystallinischer Substanz einen hellbraunen Syrup zurück. Es war wahrscheinlich, dass er aus überschüssig zugesetztem Platinchlorid bestand, er konnte jedoch auch die gesuchte Acetonbase, deren Platinsalz demnach syrupös und in Aether-Alkohol löslich wäre, oder irgend eine andere Verbindung enthalten.

Um mich hierüber ins Klare zu setzen, behandelte ich den Syrup mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von Salmiak im Ueberschuss, worauf ein gelber, krystallinischer Niederschlag erfolgte, liess das Wasser über Schwefelsäure verdunsten und zog den Rückstand mit Aether-Alkohol in dem oben angegebenen Volumen-Verhältniss aus. Die syrupöse Masse hätte,

wenn sie ein dickflüssiges, in Aether-Alkohol lösliches Platinsalz enthielte, in diesen übergegangen sein müssen. Der Aether-Alkohol war jedoch farblos und liess beim Verdunsten nicht eine Spur flüssiger Substanz zurück. Die Platinverbindung in dem von Aether-Alkohol nicht gelösten erwies sich als durchweg aus Platinsalmiak bestehend, die syrupöse Masse konnte somit nichts anderes als Platinchlorid enthalten. Es hatte hiernach eine Einwirkung von Diaethylamin auf Aceton nicht im Mindesten stattgefunden.

Ich schritt nun dazu, durch höhere Temperatur die gewünschte Reaction herbeizuführen, die Resultate waren aber in allen Fällen ebenfalls negativer Natur. Die angewandten Temperaturen und die Dauer der Einwirkung waren folgende: 100—110° während 48 Stunden, 120—130° während derselben Zeit, 150—160° während 30 Stunden, 180—190° während 24 Stunden und schliesslich 70—80° während 60 Stunden.

In allen diesen Fällen, bei denen ich den Röhreninhalt in derselben Weise behandelte wie oben, ergaben die Platinbestimmungen der zuerst und der zuletzt ausgeschiedenen Krystalle Zahlen, die nicht einmal um ½ % von der des Platingehalts des Diaethylaminplatinchlorids abwichen. Das ätherisch-alkoholische Filtrat lieferte in allen Fällen einen rothbraunen Syrup von überschüssig zugesetztem Platinchlorid, in welchem einzelne kleine Krystalle eingebettet waren, die ihrer geringen Quantität wegen keine nähere Untersuchung gestatteten und jedenfalls nur aus Spuren in Lösung gegangenen Diaethylaminplatinsalzes bestanden.

Ich beobachtete ferner, dass der Röhreninhalt mit Zunahme der Temperatur eine durch Zersetzungsproducte bedingte entsprechende Tieferfärbung zeigte, dass die erhaltenen Niederschläge dem entsprechend dunkler gefärbt waren und beim Ausziehen mit Wasser einen entsprechend grossen Rückstand von organischer Substanz hinterliessen.

Da es sich durch diese Versuche herausgestellt hatte, dass die gewünschte Acetonbase bei höherer Temperatur nicht bildungsfähig ist, so versuchte ich durch Einwirkung der chemisch wirksamen Sonnenstrahlen nach Verlauf von Mo-

naten ein günstiges Resultat zu erzielen. Zu dem Ende stellte ich die ursprüngliche Mischung an einen der Sonne möglichst lange ausgesetzten Ort, konnte aber auch in diesem Falle selbst nach Verlauf von drei Monaten ebensowenig eine Reaction constatiren als bei Anwendung höherer Temperatur, denn

0,3000 gr. der zuerst ausgeschiedenen Krystalle gaben 0,1052 gr. Pt., entsprechend 35,06% Pt., und 0,1947 gr. des zuletzt ausgeschiedenen Salzes lieferten 0,0688 gr. Pt., entsprechend 35,33% Pt.

Es leuchtet somit ein, dass ein dem Diacetonamin analog constituirtes Diaethyldiacetonamin unter höheren sowohl wie unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen sich nicht bildet, wie lange man auch immer beide Körper aufeinander einwirken lassen mag. Es ist jedoch nicht unmöglich, dass jene Basis bei längerer Einwirkung einer Temperatur in der Nähe des Nullpunktes entstünde, dieselbe also von so eminenter Zersetzbarkeit wäre, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht bilden kann.

Wenn nun auch zwischen Aceton und Diaethylamin keinerlei Einwirkung stattgefunden hatte, so deutete doch die intensive Färbung der ursprünglichen Mischung darauf hin, dass andere Umsetzungsprocesse Platz gegriffen hatten. Da es nun zur Genüge bekannt ist, dass starke Basen wie Kalihydrat und gebrannter Kalk auf Aceton wasserentziehend einwirken und hierdurch zur Bildung von Condensationsproducten desselben Anlass geben, so lag die Vermuthung nahe, es könnte auch im vorliegenden Falle eine derartige Reaction eingetreten sein. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, sättigte ich die ursprüngliche Mischung mit Salzsäure, destillirte das Aceton im Wasserbade ab, schüttelte den Rückstand mit Aether und trennte den ätherischen Auszug mittelst Scheidetrichters von der wässerigen Lösung der salzsauren Basis. Bei der Destillation des ätherischen Auszuges ging zwischen 35—50° reiner Aether über, zwischen 70—78° eine geringe Menge einer leichtbeweglichen Flüssigkeit, die sich durch ihren Geruch sowie den bei der fractionirenden Destillation erhaltenen Siedepunkt von 58° als Aceton zu erkennen gab.

In der Retorte blieb zwar eine kleine Menge einer bei 130 bis 140° übergehenden dickflüssigen Flüssigkeit zurück, so dass es schien, als ob dieselbe aus Mesityloxyd bestünde, der Geruch derselben war jedoch nicht der des Mesityloxyds und sie mischte sich auch mit Wasser vollkommen; über ihre eigentliche Natur habe ich wegen der mir zur Verfügung stehenden geringen Menge nichts feststellen können.

Ich möchte an dieser Stelle noch eines Versuchs Erwähnung thun, welcher der Hoffnung Raum liess, eine bisher vergeblich erstrebte Einwirkung zwischen Diaethylamin und Aceton zu erzielen.

Es ist nämlich Cech [1]) gelungen, mit Hülfe von Cyankalium eine zur Bildung von Chloralanilid Anlass gebende Reaction von Chloral auf Anilin herbeizuführen, während ohne die Mitwirkung von Cyankalium beide Körper sich vollständig indifferent zu einander verhalten. Da nun die Ketone in den meisten Fällen dieselben Reactionen zeigen wie die Aldehyde, so war die Möglichkeit vorhanden, mittelst Cyankalium die gewünschte Acetonbase zu gewinnen.

Zur Ausführung dieses Versuchs benutzte ich das vorhin vom Aceton abgeschiedene, an Salzsäure gebundene Diaethylamin, welches ich durch Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge im Wasserbade abdestillirte. Während dieser Operation setzte sich an den Wänden der Retorte eine kleine Menge schwarzbrauner, amorpher Masse ab, von der anzunehmen war, dass siebasischer Natur wäre, da sie sich erst auf Zusatz von Alkali ausgeschieden hatte. Da es von Interesse war, näheren Aufschluss hierüber zu erhalten, wurde dieselbe mit Wasser, worin sie unlöslich war, gewaschen und in Salzsäure gelöst. Sie ging hierbei bis auf einen kleinen Rest mit dunkelrother Farbe in Lösung. Im Wasserbade zur Trockne eingedampft, gab sie einen schwarzbraunen Syrup, der mit Alkohol aufgenommen, auf Zusatz von Platinchlorid einen hellbraunen, amorphen Niederschlag erzeugte. Um diesen zu lösen, musste ich Salzsäure anwenden. Beim allmähligen Verdunsten über Schwefelsäure neben Natronlauge

[1]) Berliner Berichte, Band X, Seite 878.

trocknete das Ganze zu einer etwas klebrigen, amorphen Masse ein, die ich jedoch wegen ihrer geringen Menge zu reinigen Abstand nehmen musste, um wenigstens für eine Platinbestimmung ausreichendes Material zu haben und mir durch dieselbe wenigstens ein ungefähres Bild von ihrer Zusammensetzung verschaffen zu können. Dieselbe ergab folgendes Resultat:

0,1521 gr. lieferten 0,0521 gr. Pt., entsprechend 34,25 % Pt., also eine Zahl, die bis auf 1,10 % mit der des Platingehalts des Diaethylaminplatinchlorids übereinstimmt. Ich halte daher den basischen Körper für Diaethylamin, welches bei der Destillation von sich ausscheidenden klebrigen Zersetzungsproducten, wie ich solche ja auch in der Mischung des Aethylamins und Acetons beobachtet hatte, zurückgehalten worden war.

Um das isolirte Diaethylamin auf Aceton mittelst Cyankalium einwirken zu lassen, musste ich verdünnte, wässerige Cyankalium-Lösung anwenden, da sowohl festes Cyankalium als auch eine concentrirte wässerige Lösung desselben mit Aceton keine Mischung eingehen. Beim Zusammenbringen der drei Körper konnte ich eine nennenswerthe Reaction nicht beobachten, das Gemisch roch deutlich ammoniakalisch. Auch an den folgenden Tagen war eine Abnahme oder gar ein Verschwinden des ammoniakalischen Geruchs, woraus auf eine Reaction hätte geschlossen werden können, nicht wahrzunehmen. Nach drei Tagen sättigte ich eine Probe des Gemischs mit verdünnter Salzsäure, wobei sogleich lebhafte Blausäure-Entwicklung und Ausscheidung von Chlorkalium eintrat. Die von Letzterem abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Vacuum zur Trockne verdunstet, die salzsaure Base zur Trennung von dem Chlorkalium mit absolutem Alkohol ausgezogen, von Neuem verdunstet und diese Operation so oft wiederholt, bis der Verdunstungsrückstand in einer geringen Menge kalten absoluten Alkohols leicht und vollständig löslich war. Die alkoholische Lösung wurde dann mit Platinchlorid versetzt Ich erhielt hierbei einen orangefarbigen Niederschlag, dessen Platinbestimmung folgendes Resultat lieferte:

0,2286 gr. gaben 0,0814 gr. Pt., entsprechend 35,60 % Pt.; das Diaethylaminplatinchlorid verlangt 35,35 % Pt.

Da jedoch die Möglichkeit vorhanden war, dass der Platingehalt des Gesammtniederschlages durch die Anwesenheit von Kaliumplatinchlorid erhöht worden sei, so habe ich auch die aus der wässerigen Lösung zuerst ausgeschiedenen Krystalle analysirt, aber hierbei gefunden, dass der Gesammtniederschlag gar kein Kaliumplatinchlorid enthielt, denn

0,2136 gr. gaben 0,0751 gr. Pt., entsprechend 35,15 % Pt.

Es hat sich somit auch die Hoffnung, mittelst Cyankalium eine den Aldehyden entsprechende, also die Bildung von Diaethyldiacetonamin veranlassende Reaction zu erhalten, nicht erfüllt.

Fässt man die oben mitgetheilten Versuchsresultate näher ins Auge, so geht aus ihnen mit Bestimmtheit hervor, dass das Aethyl- und Diaethylamin keineswegs ein dem Ammoniak vollkommen analoges Verhalten zu Aceton zeigen, dass vielmehr nur das Aethylamin im Stande ist, eine dem Diacetonamin entsprechende Acetonbase, und auch nur Eine, eben das Aethyldiacetonamin, zu bilden, dass ein Aethyltriacetonamin und seine Dehydro-Verbindung nicht existiren oder wenigstens in der angewendeten Weise nicht herstellbar sind, und dass sich das Diaethylamin dem Aceton gegenüber nicht dem Ammoniak, und auch nicht dem Dimethylamin analog verhält.

Das Dimethylamin wirkt zwar noch auf Aceton ein, wie Götschmann gezeigt hat, das salzsaure Salz dieses Reactionsproducts ist jedoch so wenig stabil, dass es schon durch die Wasserbadwärme vollständig zersetzt wird.

Wenn man das Verhalten der salzsauren Acetonbasen des Ammoniaks, des Methyl- und Aethylamins bei höheren Temperaturen miteinander vergleicht, so sieht man, dass die Beständigkeit jener Salze im umgekehrten Verhältniss zum Kohlenstoff-Gehalt derselben steht. Lässt man Phenylamin, eine Basis mit noch höherem Kohlenstoff-Gehalt als die vorigen

ihn enthalten, auf Aceton einwirken, so findet, wie Pauly [1]) gezeigt hat, gar keine Reaction mehr statt.

Es ist daher wohl der Schluss gerechtfertigt, dass der Analogie in dem Verhalten des Ammoniaks und der Amine zu Aceton eine Grenze gezogen ist und zwar lässt sich vermuthen, es werde sich als ein allgemeines Gesetz herausstellen, dass die Reactionsfähigkeit der Amine gegen Aceton abnimmt mit Zunahme des Kohlenstoff-Gehalts jener Basen, d. h. je weniger positiv der Character derselben ist.

Es wäre daher eine sehr interessante und lohnende weitere Aufgabe, durch neue Untersuchungen nachzuweisen, bis wieweit namentlich die primären Aminbasen bezüglich ihres Verhaltens dem Aceton gegenüber mit dem Ammoniak Uebereinstimmung zeigen, um somit das Studium der Acetonbasen nach dieser Richtung zum Abschluss zu bringen.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Professor Dr. Heintz für den freundlichen und werthvollen Rath bei den in meiner Dissertation beschriebenen Versuchen hiermit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

---

[1]) Annalen der Chemie, Band 187, Seite 198.

VITA.

Fridericus, Oscarus Eppinger natus sum Cronae, quod oppidum est ad Brahan situm, a. d. X. Cal. Jan. anni h. s. LV, patre Henrico, matre Paulina, e gente Liedke, quos adhuc superstites colo. Fidem profiteor evangelicam. Litterarum primordiis in urbe natali mea imbutus, in scholam, quam dicunt realem, Brombergianam adductus sum. Maturitatis testimonio instructus per octies sex menses civis academicus Heidelbergiae, Vratislaviae, Lipsiae, Halis rerum naturalium studio incubui scholisque doctissimorum hominum interfui: Bunsen, Quincke, Pfitzer, Caspari, Loewig, Poleck, Weber, Dorn, Kolbe, Wiedemann, Hankel, Credner, Zirkel, von Meyer, Leuckart, Zöllner, Wundt, Stohmann, Heintz, Haym. Quibus omnibus clarissimis viris piam gratamque memoriam semper servabo.